

ALUMINUM NITRIDE-BASED POWDER AND ITS PRODUCTION

Patent Number: JP5117039
Publication date: 1993-05-14
Inventor(s): MURASE MITSUTOSHI; others: 02
Applicant(s): SUMITOMO CHEM CO LTD
Requested Patent: ☐ JP5117039
Application Number: JP19910282558 19911029
Priority Number(s):
IPC Classification: C04B35/58; C01B21/072
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain aluminum nitride-based powder, sinterable at low temperatures and suitable for forming by a doctor blade method.

CONSTITUTION: Aluminum nitride powder is characterized by having 1.5-5 μ m central grain diameter and ≤ 15 wt.% content of fine grains having ≤ 1 μ m grain diameter, ≤ 3.5 m²/g BET specific surface area, ≥ 1.65 g/cc compact density when 1000 kg/cm² pressure is applied, 0.2-5wt.% content of a yttrium compound expressed in terms of yttrium oxide, a lanthanum compound so as to provide 0.2-9 molar ratio (L/Y) and 70-500ppm sulfur expressed in terms of sulfur element.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

JPH5-117039

[Title of the Invention]

ALUMINUM NITRIDE-BASED POWDER AND PRODUCTION METHOD
OF THE SAME

[Abstract]

[Constitution] An aluminum nitride-based powder which comprises: a medium diameter of 1.5 μm to 5 μm ; the content of a fine particle, having a particle diameter of 1 μm or less, of 15% by weight or less; a BET specific surface area of 3.5 m^2/g or less; and a pressurized powder body density, at the time of applying a pressure of 1000 kg/cm^2 , of 1.65 g/cc or more, and contains: 0.2 to 5% by weight of a yttrium compound in terms of yttrium oxide; a lanthanum compound having 0.2 to 9 in mole ratio of L/Y; and 70 to 500 ppm of sulfur as sulfur element.

[Effect] It is possible to provide an aluminum nitride-based powder, capable of being subjected to low-temperature sintering, which is suitable for formation by a doctor blade method, and a production method of the same.

[Claims]

1. An aluminum nitride-based powder which comprises: a medium diameter of 1.5 μm to 5 μm ; the content of a fine particle, having a particle diameter of 1 μm or less, of 15% by weight or less; a BET specific surface area of 3.5 m^2/g or less; and a pressurized powder body density, at the time of applying a pressure of 1000 kg/cm^2 , of 1.65 g/cc or more, and contains: 0.2

to 5% by weight of a yttrium compound in terms of yttrium oxide; a lanthanum compound having 0.2 to 9 in mole ratio of La/Y; and 70 to 500 ppm of sulfur as sulfur element.

2. A production method of an aluminum nitride-based powder, which comprises: mixing an alumina powder and a carbon powder; firing the mixture in atmosphere containing nitrogen; and removing the excess carbon powder after the firing by firing in oxidizing atmosphere, wherein a yttrium compound is added to the mixture in an amount of 0.2 to 5% by weight of a yttrium compound in terms of yttrium oxide to the aluminum nitride powder to be produced, adding a lanthanum compound in a manner that La/Y has 0.2 to 9 in mole ratio, and adding 70 to 500 ppm of a sulfur compound as sulfur element to the aluminum nitride powder to be produced.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

The present invention particularly relates to an aluminum nitride-based powder suitable for formation by a doctor blade method and can be sintered at a low temperature, and a production method of the same.

[0002]

[Prior Art]

An integrated circuit tends to be required to have higher speed and higher integration and along with that tendency, increase of the heat generated per unit surface area of elements becomes a big issue. In order to assure proper operation of elements, it is highly expected to develop a

substrate material and an IC package material excellent in heat radiation property and because it has not only a high thermal conductivity but also high insulating property and a thermal expansion coefficient close to that of silicon, aluminum nitride has drawn an attention as a substrate and IC packaging material.

[0003]

With respect to a conventional aluminum nitride powder used for these materials, a fine powder with high purity has been developed so as to provide good sintering property and give a sintered body with high-thermal conductivity. A substrate and an IC package, which are practical industrial products of the powder, are obtained in many cases by forming the powder into sheet shape by a doctor blade method and firing sheet-like formed bodies to be products. However, since the most emphasis has been put on the sintering property, the conventional aluminum nitride powder cannot be said to be a powder suitable for the doctor blade method; therefore, it has been expected for long to develop an aluminum nitride powder excellent in sintering property at a low temperature and formability by the doctor blade method.

[0004]

[Problems to be Solved by the Invention]

It is therefore an object of the present invention to provide an aluminum nitride-based powder, capable of being subjected to low-temperature sintering, which is suitable for formation by a doctor blade method, and a production method of the same.

[0005]

In order to carry out formation by a doctor blade method, it is required for an aluminum nitride powder to be a slurry by dispersing the powder in a liquid dispersion medium. At that time, a dispersant, a binder and a plasticizer are added and, if necessary, a sintering aid is also added.

[0006]

The mixture obtained in such a manner is subjected to treatment by a ball mill or an ultrasonic dispersion method to obtain a slurry in which the aluminum nitride powder is evenly dispersed. The slurry is placed in a doctor blade apparatus, formed into sheet shape on a carrier film, and dried to obtain a sheet-like formed body with a thickness of generally 20 μm to 2 mm.

[0007]

At the time of formation by the doctor blade method, a cracking problem sometimes arises. When a sheet-like formed body is obtained by evaporating the dispersion medium from the slurry formed into a sheet shape on the carrier film for solidification and separating the solidified body from the carrier film, cracking occurs in the drying step in many cases. The cracking is supposed to occur because volume shrinkage is caused by the evaporation of the dispersion medium at the time of drying and consequently tensile stress affects the sheet-like formed body.

[0008]

Further, the binder removal of the sheet-like formed body becomes an issue. It is required to remove a binder or the like added for the formation by firing before main firing step in sintering process and, in the binder removal step, it is required for the binder to be easily removed so as

to suppress the residual carbon content as low as possible.

[0009]

The sheet-like formed body is converted to a dense sintered body by the sintering process, and the shrinkage ratio in this case greatly affects the precision of a product. That is, when the formed body density is higher, the shrinkage ratio at the time of sintering is smaller to give a product with better size precision. Accordingly, an aluminum nitride powder from which a high formed body density can be obtained is desired.

[0010]

As described above, an aluminum nitride powder suitable for doctor blade formation is required to satisfy many properties. Further, at the time of firing a substrate and a package, firing at a temperature as low as possible is desired in view of continuity and production cost and it is required for an aluminum nitride powder to be sintered at a low temperature. However, no aluminum nitride powder which is satisfactorily excellent in both formability and sintering property at a low temperature has been made available so far.

[0011]

Under such a situation, the present inventors have made investigations into an aluminum nitride powder suitable for doctor blade formation and excellent in sintering property at a low temperature, have found that existence of sulfur can improve the evenness of sintering and that existence of specified ratios of an yttrium compound and a lanthanum compound in a raw material for nitridation reaction and coexistence of sulfur with them give an aluminum nitride powder suitable for doctor blade

Hereinafter, the present invention will be described in detail. The range of the medium diameter of an aluminum nitride-based powder of the present invention is 1.5 to 5 μm , preferably 2 to 4 μm . When the medium diameter is less than 1.5 μm , cracking tends to be easily caused at the time of drying a sheet-like formed body by a doctor blade method, meanwhile when the medium diameter exceeds 5 μm , the sintering property is deteriorated.

[0015]

The BET specific surface area of the aluminum nitride-based powder of the present invention is preferably 3.5 m^2/g or less, more preferably 3.0 m^2/g or less. When the BET specific surface area is higher than 3.5 m^2/g , binder removal becomes difficult to result in increase of remaining carbon content after firing for binder removal. When the carbon content increases, it causes an adverse effect on sintering to decrease the sintering density. As an aluminum nitride-based powder excellent in binder removal property, it is required for the powder to have a small BET specific surface area relative to the particle diameter. That the BET specific surface area is smaller for the same particle size means there exist a fewer agglomerated particles and primary particles have spherical shape and the surfaces of particles are therefore less uneven and consequently, it can be supposed that the amount of the binder which is adsorbed on the recessed parts of the particle surface and hard to be removed is decreased.

[0016]

The aluminum nitride-based powder of the present invention preferably has the content of a fine particle, having a particle diameter of 1

μm or less, of 15% by weight. When a large amount of fine particles are contained, the binder removal property is not good and, therefore, it is desired that the content of the fine particle with a particle diameter of 1 μm or less is small. A sheet-like formed body produced by using an aluminum nitride-based powder in which the content of a fine particle, having a particle diameter of 1 μm or less, exceeds 15% by weight is difficult to remove a binder from it and the content of the remaining carbon after firing for binder removal increases.

[0017]

The aluminum nitride-based powder of the present invention has a pressurized powder body density of preferably 1.65 g/cc or more, more preferably 1.70 g/cc or more. In the case where the pressurized powder body density as an aluminum nitride powder to be used for doctor blade formation is lower than 1.65 g/cc, it is impossible to obtain a sufficiently high pressurized powder body density. Herein, the pressurized powder body density means the density of a pellet formed by a die with a pressure of 1000 kg/cm².

[0018]

Further, the aluminum nitride powder is required to contain a lanthanum compound and an yttrium compound, sintering aids for making sintering possible at a lower temperature, in a specified ratio. The content of the yttrium compound is 0.2 to 5% by weight in terms of yttrium oxide and the content of the lanthanum compound is in the range of 0.2 to 9 in mole ratio of La/Y. When the amount of these sintering aids is insufficient, the effect is insufficient and when the amount is too high, the thermal

conductivity is deteriorated. The mole ratio of La/Y is preferably in a range of 0.2 to 9, and it is not preferable when it is out of this range, the sintering property at a low temperature or the thermal conductivity is adversely deteriorated. /

[0019]

The aluminum nitride-based powder of the present invention is required to contain sulfur in a concentration of 70 to 500 ppm as sulfur element. The existence was found effective to improve the sintering property, especially, evenness owing to the synergistic effect with yttrium/lanthanum. When the content of sulfur is lower than 70 ppm on the basis of sulfur element in the aluminum nitride powder, no sufficient effect is observed and when it exceeds 500 ppm, the remaining amount of sulfur in the resulting sintered body becomes high and it tends to result in undesirable deterioration of the electric characteristics such as the insulating property, the dielectric loss and the like of the sintered body in the case where the sintered body is produced.

[0020]

Further, it was found that the existence of sulfur is effective to suppress uneven coloration, which has been often observed conventionally in a sintered body. The uneven coloration does not directly affect the physical properties of the sintered body; however, generation of uneven coloration lowers the value as a product; therefore, it is not preferable.

[0021]

The aluminum nitride-based powder production method of the present invention is for obtaining an aluminum nitride-based powder by

adding an yttrium compound and a lanthanum compound as sintering aids for an aluminum nitride powder before nitridation reaction and growing grains by the effect of the sintering aids in the nitridation reaction. The amount of yttrium and lanthanum to be added should be proper for both cases of the nitridation reaction and the sintering of the obtained aluminum nitride-based powder. The amount of the yttrium compound is 0.2% by weight to 5% by weight on the basis of yttrium oxide and the content of the lanthanum compound is proper to satisfy the mole ratio of La/Y in a range of 0.2 to 9. In the case where the respective addition amounts are lower than the above-mentioned ranges, the effect to grow the grains of aluminum nitride cannot be expected and on the other hand, in the case where they are higher, grain growth tends to excessively proceed and agglomerated grains tend to increase and the mole ratio La/Y of lanthanum and yttrium is required to be in a range of 0.4 to 9. When it is out of this range, the sintering property at a low temperature or the thermal conductivity is deteriorated.

[0022]

In the case of performing the method of the present invention, as raw materials, an alumina powder with a purity of 99.0% by weight or more and an average particle diameter of about 0.2 μm to 4 μm and a carbon powder, generally carbon black, with an average particle diameter (by a centrifugal precipitation method) of about 10 μm or less are used. The ratio of the alumina powder and the carbon powder to be used is in a range of (1 : 0.35) to (1 : 0.75) on the basis of the carbon weight to that of alumina. In the present invention, it is required to evenly mix the raw material

alumina powder and carbon powder with an yttrium compound and a lanthanum compound. Especially, in order to evenly mix the yttrium compound and lanthanum compound with the raw material alumina powder, for example, a method comprising the following steps is employed: a slurry is produced by dispersing an alumina powder in water at pH 8 or more; while an alkaline solution being simultaneously dropwise titrated so as not to lower pH 8 or less, an aqueous solution mixture of yttrium nitrate and lanthanum nitrate is dropwise titrated to the slurry to precipitate yttrium hydroxide and lanthanum hydroxide and consequently obtain a slurry of alumina coated with these compounds. Successively, the carbon powder is added to the slurry and mixed and dried to obtain a raw material for nitridation reaction.

[0023]

The content of sulfur contained in the carbon powder used in this case greatly affects the properties of the aluminum nitride-based powder to be produced. Herein, although the mechanism of how sulfur affects the properties of the aluminum nitride-based powder is not made clear, it is found that if there exists sulfur or a sulfur compound in an amount of 70 ppm to 500 ppm on the basis of sulfur element in a mixture of the alumina powder and the carbon powder relative to the aluminum nitride powder after sintering, an aluminum nitride-based powder suitable for formation by doctor blade can be obtained. Although it is not particularly limited to that, it is preferable that sulfur in amount of 0.1 to 1 parts by weight exists, for example, in 100 parts by weight of the carbon powder.

[0024]

In the case where sulfur is contained in the carbon powder, the carbon powder can be used as it is and when a desired amount of sulfur does not exist in the carbon powder, a single element sulfur or a substance containing sulfur, for example, aluminum sulfate, may be added to a mixture of the alumina powder and the carbon powder.

[0025]

The raw material for nitridation reaction obtained in such a manner is fired in nitrogen atmosphere to carry out nitridation reaction to obtain an aluminum nitride powder suitable for formation by doctor blade and possible to be sintered at a low temperature. The nitridation reaction is carried out generally at 1500 to 1800°C, more preferably at 1550 to 1700°C. When it is 1500°C or less, the alumina particles in the center sometimes remain unreacted and when it is 1800°C or more, sintering of the aluminum nitride-based particles proceeds and the agglomerated particles are increased to result in broad particle diameter distribution and decrease of the pressurized powder body density.

[0026]

[Effects of the Invention]

With respect to an aluminum nitride-based powder of the present invention, the powder is capable of providing a sheet, which scarcely causes cracking at the time of drying, has a high formed body density, and is excellent in the sintering property at a low temperature, and is especially suitable for formation by doctor blade and thus remarkably industrially useful.

[0027]

[Examples]

Hereinafter, the present invention will be described practically with reference to examples; however, it is not intended that the present invention be limited to the following examples. It is noted that the characteristics of powders were measured by the following apparatus and methods.

[0028]

(1) The medium diameter and the content of fine particles with a particle diameter of 1 μm or less: Sedigraph E 5000 manufactured by Micromeritics Co., Ltd.

3 g of an aluminum nitride-based powder was dispersed in 40 g of a 0.5 wt.% n-butanol solution, Ceramo D-18 manufactured by Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd., by treatment with ultrasonic wave for 10 minutes and subjected to the measurement. With respect to an alumina powder, 3 g of ~~an~~ alumina powder was dispersed in 47 g of an aqueous 0.01 wt.% sodium hexametaphosphate solution by treatment with ultrasonic wave for 10 minutes and subjected to the measurement.

[0029]

(2) BET specific surface area: a BET specific surface area measurement apparatus Microsorbe II 2300 model manufactured by Micromeritics Co., Ltd.

[0030]

(3) Oxygen amount: Oxygen and nitrogen-in-ceramic analyzer EMGA-2800 manufactured by Horiba Co., Ltd.

As a standard material, a silicon nitride powder R-005 manufactured by Japan Fine Ceramics Association was employed.

[0031]

(4) Pressurized powder body density: 3 g of an aluminum nitride-based powder was formed into a pellet-like shape by applying pressure of 1000 kg/cm² without adding a binder and the density was calculated from the size and the weight.

[0032]

(5) Sulfur content in carbon powder and aluminum nitride-based powder: Fluorescent x-ray analyzer PW 1480 model manufactured by Philips Co., Ltd.

The sulfur content of a carbon powder containing sulfur about 2500 ppm was quantitatively measured by wet way chemical analysis and the carbon powder was used as a standard reference of the fluorescent x-ray analyzer. The sulfur content was also calculated by proportional calculation from the pure intensity of K α -ray of sulfur.

[0033]

Example 1

In 1500 g of water were dissolved 8.3 g of Noigen EA-137 manufactured by Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd., 7.5 g of SN-dispersant 5468 manufactured by San Nopco Ltd., and 29.4 g of polyethylene glycol #1000 and further 2000 g of an alumina powder having a medium diameter of 0.5 μ m, a BET specific surface area of 7.6 m²/g, and a Na₂O content of 0.26% was added thereto and dispersed by treatment with ultrasonic wave for 30 minutes. To the obtained alumina slurry were dropwise titrated with 83 mL of an aqueous yttrium nitrate solution and 414 mL of an aqueous lanthanum nitrate solution. The aqueous yttrium nitrate solution

was adjusted so as to contain 100 g (on the basis of Y_2O_3) of Y in 1000 mL and the aqueous lanthanum nitrate solution was adjusted so as to contain 100 g (on the basis of La_2O_3) of La in 1000 mL. The amount of the yttrium nitrate to be dropwise titrated was adjusted so as to be 0.5% by weight on the basis of yttrium oxide in the aluminum nitride-based powder and the amount of the lanthanum nitrate to be dropwise titrated was adjusted so as to be 2.5% by weight on the basis of lanthanum oxide. Simultaneous with dropwise titration of the yttrium nitrate and lanthanum nitrate, a concentrated ammonia water was added dropwise so as to adjust pH 9.5 and also was titrated with 82.5 g of SN-DISPERSANT 5468 to suppress the viscosity increase. The slurry of alumina bearing precipitated yttrium and lanthanum hydroxides and obtained in such a manner and 941 g of carbon black (having a sulfur content of 0.26 parts by weight to 100 parts by weight of the carbon black powder itself) with an average particle diameter of 2.5 μm were mixed for 20 minutes by a particle granulator manufactured by Fuji Sangyo Co., Ltd. and the obtained mixture was dried at 120°C for 15 hours to obtain a raw material for nitridation reaction. A tray made of a graphite was charged with 400 g of the raw material for nitridation reaction in a thickness of 15 mm and nitridation reaction was carried out by firing the raw material at 1660°C for 8 hours in nitrogen current. The temperature rising rate was controlled to be 2.6°C/minute. After the nitridation reaction, firing at 700°C for 2 hours in air was carried out to remove excess carbon and obtain an aluminum nitride-based powder. The characteristics of the obtained aluminum nitride-based powder are shown in Table 1. The oxygen content in the obtained aluminum nitride-based

powder was 1.75%.

[0034]

Example 2

An aluminum nitride-based powder was obtained in the similar manner to Example 1, except that as sulfur, an aluminum sulfate solution was added 0.25% by weight to 100 parts by weight of carbon after the titration of yttrium and lanthanum nitrates and as carbon, carbon with a sulfur content of 0.05% or less to 100 parts by weight of carbon itself was used. The characteristics of the obtained aluminum nitride-based powder are shown in Table 1.

[0035]

Example 3

An aluminum nitride-based powder was obtained in the similar manner to Example 1, except that 166 mL of the aqueous yttrium nitrate solution and 497 mL of the aqueous lanthanum nitrate solution were dropwise titrated. The characteristics of the obtained aluminum nitride-based powder are shown in Table 1.

[0036]

Comparative Example 1

An aluminum nitride-based powder was obtained in the similar manner to Example 2, except that no aluminum sulfate solution was added. The characteristics of the obtained aluminum nitride-based powder are shown in Table 1.

[0037]

Comparative Example 2

An aluminum nitride-based powder was obtained in the similar manner to Example 1, except that 497 mL of only an aqueous lanthanum nitrate solution was added. The characteristics of the obtained aluminum nitride-based powder are shown in Table 1.

[0038]

Comparative Example 3

An aluminum nitride-based powder was obtained in the similar manner to Example 1, except that 497 mL of only an aqueous yttrium nitrate solution was added. The characteristics of the obtained aluminum nitride-based powder are shown in Table 1.

[0039]

Comparative Example 4

In 1500 g of water were dissolved 8.3 g of Noigen EA-137 manufactured by Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd., 7.5 g of SN-dispersant 5468 manufactured by San Nopco Ltd., and 29.4 g of polyethylene glycol #1000 and further 2000 g of an alumina powder having a medium diameter of 0.5 μm , a BET specific surface area of 7.6 m^2/g , and a Na_2O content of 0.26% was added thereto and dispersed by treatment with ultrasonic wave for 30 minutes. The obtained alumina slurry obtained in such a manner and 941 g of carbon powder (having a sulfur content of 0.05 parts by weight or less to 100 parts by weight of the carbon powder itself) were mixed for 20 minutes by a particle granulator manufactured by Fuji Sangyo Co., Ltd. and the obtained mixture was dried at 120°C for 15 hours to obtain a raw material for nitridation reaction. A tray made of a graphite was charged with 400 g of the raw material for nitridation reaction in a thickness of 15

mm and nitridation reaction was carried out by firing the raw material at 1660°C for 8 hours in nitrogen current. The temperature rising rate was controlled to be 2.6°C/minute. After the nitridation reaction, firing at 700°C for 2 hours in air was carried out to remove excess carbon and obtain an aluminum nitride-based powder. The characteristics of the obtained aluminum nitride-based powder are shown in Table 1. The oxygen content in the obtained aluminum nitride-based powder was 1.10%.

[0040]

Example 4

Using the aluminum nitride-based powder obtained in Example 1, polyvinyl butyral as a binder and dioctyl phthalate as a plasticizer in amounts of 10 parts by weight and 5 parts by weight, respectively, were added to 100 parts by weight of the aluminum nitride-based powder and using a mixture of toluene and ethanol in a ratio 6 : 4 by weight as a dispersant, a sheet-like formed body with a width of 100 mm was produced by doctor blade formation method. No cracking took place at the time of drying the sheet-like formed body, the formed body density was 1.74 g/cc, and the formability was found excellent. After the sheet-like formed body was fired at 500°C for 30 minutes in air, the residual carbon content was measured to find that it was 0.096% by weight showing excellent binder removal property.

[0041]

Example 5

The aluminum nitride-based powders obtained in Examples 1 to 3 were sintered in the following method. In 40 g of n-butanol were added 0.1

g of Ceramo D-18 manufactured by Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. as a dispersant and 0.2 g of an acrylic resin as a binder and 20 g of each aluminum nitride-based powder was added thereto and mixed by ball mill mixing for 4 hours in a wide mouth polyethylene bottle with 250 mL capacity by using 40 pieces of iron-core plastic balls with a diameter of 15 mm and then dried. Each dried mixture was press-formed into a pellet with a diameter of 13 mm and a thickness of 10 mm by pressure of 300 kg/cm² using a die and further formed by a rubber press at a pressure of 1500 kg/cm² to obtain a formed body. The formed body was sintered at 1650°C for 5 hours under normal pressure of nitrogen atmosphere in a double structure container made of carbon. The density of each sintered body and occurrence of uneven coloration were observed. The results are shown in Table 2.

[0042]

[Table 1]

	Particle diameter μm	1 μm or less %	BET m^2/g	Pressurized powder body density g/cc	Y_2O_3 %	La_2O_3 %	Sulfur ppm
Example 1	2.4	7	1.97	1.75	0.5	2.5	140
Example 2	2.2	6	2.05	1.76	0.5	2.5	160
Example 3	2.2	7	2.07	1.76	1.0	3.0	150
Comparative Example 1	1.7	14	2.86	1.59	0.5	2.5	< 50
Comparative Example 2	2.0	11	2.65	1.68	0	3.0	150
Comparative Example 3	2.3	6	2.15	1.75	3.0	0	140
Comparative Example 4	1.8	11	3.05	1.56	0	0	< 50

[0043]

[Table 2]

	Density (g/cc)	Uneven coloration
Example 1	3.29	Not observed
Example 2	3.28	Not observed
Example 3	3.31	Not observed
Comparative Example 1	3.30	Observed
Comparative Example 2	2.85	-
Comparative Example 3	2.31	-

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公開特許公報(A)

文献2
(11)特許出願公開番号

特開平5-117039

(43)公開日 平成5年(1993)5月14日

(51)Int.Cl. ¹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/58	1 0 4 R	8821-4 G		
C 0 1 B 21/072		G 7305-4 G		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-282558

(22)出願日 平成3年(1991)10月29日

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 村瀬 光俊

愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 田中 紳一郎

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 宮井 健

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 諸石 光▲ひろ▼ (外1名)

(54)【発明の名称】 窒化アルミニウム質粉末およびその製造法

(57)【要約】

【構成】 中心粒径1.5 μ m~5 μ m、粒径1 μ m以下の微粒含有量が15重量%以下、BET比表面積が3.5m²/g以下、1000kg/cm²の圧力を加えたときの圧粉体密度が1.65g/cc以上、イットリウム化合物は酸化イットリウムに換算して0.2~5重量%、L/Yのモル比0.2~9となるランタン化合物、および硫黄を硫黄元素として70~500ppm含有してなることを特徴とする窒化アルミニウム質粉末。

【効果】 低温焼結が可能で、ドクターブレード法による成形に好適な窒化アルミニウム質粉末およびその製造法を提供し得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 中心粒径が1.5～5 μm 、粒径1 μm 以下の微粒含有量が15重量%以下、BET比表面積が3.5 m^2/g 以下、1000 kg/cm^3 の圧力を加えたときの圧粉体密度が1.65 g/cc 以上、イットリウム化合物は酸化イットリウムに換算して0.2～5重量%、La/Yのモル比0.2～9となるランタン化合物、および硫黄を硫黄元素として70～500ppm含有してなることを特徴とする窒化アルミニウム質粉末。

【請求項2】 アルミナ粉末とカーボン粉末とを混合し、該混合物を窒素を含む雰囲気中にて焼成し、焼成後余剰のカーボン粉末を酸化性雰囲気中で焼成除去することによる窒化アルミニウム質粉末の製造方法において、該混合物中にイットリウム化合物を酸化イットリウムに換算して、生成する窒化アルミニウム粉末に対して0.2～5重量%、ランタン化合物をLa/Yのモル比0.2～9になるように含有させ、かつ硫黄化合物を硫黄元素として、生成する窒化アルミニウム粉末に対して70～500ppmとなるように含有させることを特徴とする窒化アルミニウム質粉末の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、特にドクターブレード法による成形に好適で、かつより低温での焼結が可能な窒化アルミニウム質粉末およびその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】集積回路の高速化および高集積化はますます進展し、それに伴う素子の単位面積当りの発熱量の増大が大きな問題となっている。素子の正常な作動を確保するため、熱放散性の良い基板材料やICパッケージ材料が求められており、窒化アルミニウムは高い熱伝導度を有するのみならず、高い絶縁性やシリコンに近い熱膨張係数を持ち、基板およびICパッケージ材料として注目されている。

【0003】これらの材料に用いられる従来の窒化アルミニウム粉末は、良好な焼結性を有し、得られた焼結体が高い熱伝導度を示すことを目的とし、高純度の微粉末がこれまで開発されてきた。そして実際の工業製品である基板およびICパッケージは、多くの場合ドクターブレード法によりシート状に成形され、焼結工程を経て製品となる。しかし、従来の窒化アルミニウム粉末は焼結性に重点を置くため、ドクターブレード法に適した粉末とは言いがたく、より低温での焼結性とドクターブレード成形性ともに優れた窒化アルミニウム粉末の開発が望まれていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明の目的はより低温で焼結でき、かつドクターブレード法による成形に好適な窒化アルミニウム質粉末およびその製造法を

提供することにある。

【0005】ドクターブレード法による成形を行うには、窒化アルミニウム粉末を液体分散媒中に分散させ、スラリーを作製する必要がある。このとき、分散剤、バインダー、可塑剤を添加し、必要に応じて焼結助剤を添加する。

【0006】このようにして得た混合物をボールミルまたは超音波分散法等によって処理を行い、窒化アルミニウム粉末が均一に分散したスラリーを得る。該スラリーをドクターブレード装置に設置し、キャリアフィルム上にシート状に成形し、乾燥させて、一般的に厚さ20 μm から2mmの範囲のシート状成形体を得る。

【0007】ドクターブレード法による成形時に、しばしば割れの問題が発生する。キャリアフィルム上にシート状に成形されたスラリーから分散媒を蒸発させて固形となし、キャリアフィルムから剥してシート状成形体を得るとき、乾燥工程で割れが発生して問題となることが多い。乾燥時に分散媒が蒸発するため体積収縮が生じ、これが原因となってシート状成形体に引張応力が作用して割れが発生するものと考えられる。

【0008】また、シート状成形体のバインダー除去が問題となる。成形のために添加したバインダー等を、焼結工程の本焼成に入る前に焼成除去することが必要であり、このバインダー除去工程時には、バインダーが容易に除去され、残留炭素含有量ができるだけ少なくなることが要求される。

【0009】シート状成形体は、焼結工程を経ることにより、緻密な焼結体となるが、このときの収縮率が製品の精度に大きな影響を与える。すなわち、成形体密度が高ければ焼結時の収縮率は小さく、寸法精度の良い製品が得られる。従って高い成形体密度が得られる窒化アルミニウム粉末が望まれている。

【0010】このように、ドクターブレード成形に好適な窒化アルミニウム粉末には多くの性質が求められている。また基板・パッケージの焼成に際しては連続化、生産コストの面よりできるだけ低温での焼成が望まれており、低温焼結可能な窒化アルミニウム粉末が望まれている。しかしながら、成形性、低温焼結性ともに優れた窒化アルミニウム粉末というのはまだ満足するものが得られていない。

【0011】かかる事情に鑑み、本発明者らはドクターブレード成形に好適に用いられ、かつ低温焼結性にも優れた窒化アルミニウム粉末について検討した結果、硫黄の存在が焼結の均一性を改善すること、窒化反応原料中に特定比率のイットリウム化合物、ランタン化合物を存在させ、これと硫黄を存在させることにより特にドクターブレード成形に好適でかつ低温焼結可能な窒化アルミニウム質粉末を得られることを見出して本発明を完成するに至った。

【0012】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は中心粒径が $1.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 、粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の微粒含有量が15重量%以下、BET比表面積が $3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、 $1000 \text{ kg}/\text{cm}^3$ の圧力を加えたときの圧粉体密度が $1.65 \text{ g}/\text{cc}$ 以上、イットリウム化合物を酸化イットリウムに換算して0.2～5重量%、La/Yのモル比が0.2～9となるランタン化合物および硫黄を硫黄元素として70～500 ppm含有してなることを特徴とする窒化アルミニウム質粉末を提供するにある。

【0013】さらに本発明はアルミナ粉末とカーボン粉末とを混合し、該混合物を窒素を含む雰囲気中にて焼成し、焼成後余剰のカーボン粉末を酸性性雰囲気中で焼成除去することによる窒化アルミニウム質粉末の製造方法において、該混合物中にイットリウム化合物を酸化イットリウムに換算して、生成する窒化アルミニウム粉末に対して0.2～5重量%、ランタン化合物をLa/Yのモル比0.2～9になるように含有させ、かつ硫黄化合物を硫黄元素として、生成する窒化アルミニウム粉末に対して70～500 ppmとなるように含有させたことを特徴とする窒化アルミニウム質粉末の製造法を提供するにある。

【0014】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の窒化アルミニウム質粉末の中心粒径の範囲は $1.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $2 \sim 4 \mu\text{m}$ である。中心粒径が $1.5 \mu\text{m}$ 未満では、ドクターブレード法によるシート状成形体の乾燥時に割れが発生し易くなり、一方、中心粒径が $5 \mu\text{m}$ を越えると、焼結性が悪くなる。

【0015】本発明の窒化アルミニウム質粉末のBET比表面積は $3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $3.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがさらに好ましい。BET比表面積が $3.5 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きいと、バインダー除去が困難でバインダー除去焼成後の残存カーボン含有量が多くなる。カーボン含有量が多くなると焼結に悪影響を及ぼし、焼結密度が低くなる。良好なバインダー除去性を有する窒化アルミニウム質粉末としては、粒径に比してBET比表面積が小さいことが必要である。同一粒子径に対してBET比表面積が小さいことは、凝集粒が少なく一次粒子形状が球状であることを意味し、粒子表面の凹凸が少ないことを意味するので、粒子表面の凹部に吸着されて除去されにくいバインダーの量が少ないと考えられる。

【0016】本発明の窒化アルミニウム質粉末は粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下の微粒含有量が15重量%以下であることが好ましい。微粒が多く含まれている場合はバインダー除去性が良好ではないので、特に粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の微粒含有量が少ないことが望まれる。粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の微粒含有量が15重量%を越える窒化アルミニウム質粉末を使用して作製したシート状成形体は、バインダー除去が困難で、バインダー除去焼成後の残留カーボン含有量が多くな

る。

【0017】本発明の窒化アルミニウム質粉末は圧粉体密度が $1.65 \text{ g}/\text{cc}$ 以上であることが好ましく、さらに好ましくは $1.70 \text{ g}/\text{cc}$ 以上である。ドクターブレード成形に使用する窒化アルミニウム粉末として、圧粉体密度が $1.65 \text{ g}/\text{cc}$ より低い場合は充分高い成形体密度を得ることができない。ここで、圧粉体密度とは $1000 \text{ kg}/\text{cm}^3$ の圧力で金型を使用してペレット状に成形したものの密度のことである。

10 【0018】さらに窒化アルミニウム質粉末中には、より低温で焼結可能ならしめるために焼結助剤であるランタンとイットリウムの化合物が特定比率で含有されていなければならない。イットリウム化合物の含有量は酸化イットリウムに換算して0.2～5重量%、ランタン化合物の含有量はLa/Yのモル比0.2～9の範囲である。これら焼結助剤の量が少ないと効果がなく、量が多いと熱伝導度の低下を招く。またLa/Yのモル比は0.2～9の範囲が好適でこの範囲からずれると低温焼結性あるいは熱伝導度が悪くなるので好ましくない。

20 【0019】本発明の窒化アルミニウム質粉末中には、さらに硫黄が硫黄元素として70～500 ppm含有されていることが必要である。これが存在することによりイットリウム/ランタンとの相乗効果により焼結性、特に均一性が改善されることが見いだされた。硫黄含有量は、窒化アルミニウム質粉末に対して硫黄元素として70 ppmより少ない場合は十分な効果が認められず、500 ppmより多い場合は焼結体を作製した場合に焼結体中に硫黄の残存量が多くなり、絶縁性や誘電損失等の焼結体の電気特性が劣化する傾向にあるので好ましくない。

30 【0020】また、硫黄が含有されることにより、焼結体に従来よく見られた色ムラが生じにくいことが判明した。色ムラは焼結体の物性に直接影響するものではないが、色ムラの発生は商品としての価値を減ずるもので好ましくない。

40 【0021】本発明の窒化アルミニウム質粉末の製造方法は、窒化アルミニウム粉末の焼結助剤であるイットリウム化合物およびランタン化合物を窒化反応前に添加し、窒化反応中に焼結助剤の効果により粒成長を生じせしめることにより窒化アルミニウム質粉末を得ることである。添加するイットリウムおよびランタンの量は、窒化反応時および生成した窒化アルミニウム質粉末の焼結時の双方において、適切な量でなければならない。イットリウム化合物の量が酸化イットリウムに換算して0.2重量%～5重量%、ランタン化合物の含有量はLa/Yのモル比は0.2～9の範囲である。それぞれの添加量が上記範囲よりも少ない場合には窒化アルミニウムの粒成長効果は期待できず、他方多過ぎる場合には粒成長が進みすぎ凝集粒が増加する傾向にあり、またランタンとイットリウムのモル比La/Yは0.4～9の範囲で

あることが必要である。この範囲から外れると低温焼結性あるいは熱伝導度が悪くなる。

【0022】本発明方法の実施に際し、原料として、純度99.0重量%以上で、平均粒子径が約0.2 μ m～約4 μ mのアルミナ粉末、平均粒子径(遠心沈降法)約10 μ m以下のカーボン粉末、通常カーボンブラックが使用される。アルミナ粉末とカーボン粉末の使用割合は通常アルミナ粉末に対する重量比で1:0.35～1:0.75の範囲であればよい。本発明においては、原料アルミナ粉末、カーボン粉末、イットリウム化合物、ランタン化合物を均一に混合する必要がある。特に原料アルミナ粉末中にイットリウムおよびランタン化合物を均一に添加するためには、たとえばアルミナ粉末を水中にPHが8以上において分散させスラリーを作製し、その中に硝酸イットリウム、硝酸ランタンの混合水溶液をPHが8以下に低下しないようにアルカリ液を同時に滴下しながら滴下し、水酸化イットリウム、水酸化ランタンとして析出させ、これらの化合物で被覆されたアルミナスラリーを得る。ついで該スラリーにカーボン粉末を加え、混合乾燥させ、窒化反応用原料とする方法を採用することができる。

【0023】このとき使用するカーボン粉末中に含まれる硫黄含有量が、生成する窒化アルミニウム質粉末の性質に重大な影響を与える。ここで、硫黄が窒化アルミニウム質粉末の性質に影響を及ぼす機構については明かではないが、原料であるアルミナ粉末とカーボン粉末の混合物中に、焼結後窒化アルミニウム粉末に対して硫黄元素として70ppm～500ppmとなる量の硫黄或いは硫黄化合物が存在していればドクターブレード成形に好適に用いられる窒化アルミニウム質粉末が得られることを見いだした。このためには特に制限されるものではないが、例えばカーボン粉末100重量部に対して0.1～1重量部の硫黄が存在すればよい。

【0024】カーボン粉末中に硫黄が含まれている場合は該カーボン粉末をそのまま使用できるが、所望の硫黄量がカーボン粉末中に存在しない場合にはカーボン粉末或いはアルミナ粉末とカーボン粉末の混合物中に、硫黄単体あるいは硫黄を含む物質、例えば硫酸アルミニウム等を添加すればよい。

【0025】こうして得られた窒化反応用原料を、窒素雰囲気中で焼成し、窒化反応を行うことによりドクターブレード成形に好適で低温焼結可能な窒化アルミニウム粉末が得られる。窒化反応は一般に1500～1800℃の温度範囲で行われるが、より好ましくは1550～1700℃の温度範囲である。1500℃以下ではアルミナ粉末粒子の中心部が未反応のまま残存することがあり、1800℃以上では窒化アルミニウム質粒子の焼結が進行し、凝集粒が多くなり、粒度分布がブロードとなり圧粉体密度が大きく低下する。

【0026】

【発明の効果】本発明の窒化アルミニウム質粉末は、シート乾燥時に割れの発生が生じにくく、成形体密度が高く、バインダー除去性に優れたシートが得られ、低温での焼結性にも優れており、特にドクターブレード成形用の好適であることから、産業上極めて有用なものである。

【0027】

【実施例】以下、実施例により本発明の内容を具体的に説明するが、本発明は下記実施例により制限されるものではない。尚、粉末の特性は以下の装置および方法により測定した。

【0028】①中心粒径および粒径1 μ m以下の微粒含有量；

；マイクロメリティックス社製 セディグラフ E5000

窒化アルミニウム質粉末3gを、第一工業製薬株式会社製セラモD-18NO0.5重量%n-ブタノール溶液40gに超音波で10分間処理することにより分散させて測定した。アルミナ粉末については、アルミナ粉末3gをヘキサメタリン酸ナトリウムの0.01重量%水曜液47gに超音波で10分間処理することにより分散させて測定した。

【0029】②BET比表面積；マイクロメリティックス社製 BET比表面積測定装置

マイクロソープII 2300型

【0030】③酸素量；株式会社堀場製作所製 セラミックス中酸素窒素分析装置

EMGA-2800

標準資料は財団法人日本セラミックス協会製 窒化ケイ素粉末R-005を使用した。

【0031】④圧粉体密度；直径20mm用の一軸成形金型を使用し、窒化アルミニウム質粉末3gをバインダー等の添加なしで1000kg/cm²の圧力を加えてベレット状に成形し、寸法と重さから密度を算出した。

【0032】⑤カーボン粉末および窒化アルミニウム質粉末中の硫黄含有量

；フィリップス社製 蛍光X線分析装置 PW1480型

硫黄を2500ppm程度含むカーボン粉末中の硫黄含有量を湿式化学分析により定量し、蛍光X線分析の標準資料とした。また、硫黄のK α 線の純強度から比例計算により硫黄含量を算出した。

【0033】実施例1

水1500gに第一工業製薬株式会社製ノイゲンEA-137を8.3g、サンノブコ社製SN-DISPER SANT5468を7.5g、ポリエチレングリコール#1000を29.4g溶解させ、中心粒径が0.5 μ mで、BET比表面積7.6m²/gでNaO₂含有量が0.26%のアルミナ粉2000gを加えて、30分間の超音波処理により分散させた。生成したアルミナスラ

リー中に硝酸イットリウム水溶液 83 ml と硝酸ランタン水溶液 414 ml 滴下した。硝酸イットリウム水溶液中には Y が 1000 ml 中に Y₂O₃ として 100 g 含まれるように調整し、硝酸ランタン水溶液中には La が 1000 ml 中に La₂O₃ として 100 g 含まれるように調整した。硝酸イットリウムの滴下量は、生成する窒化アルミニウム質粉末に対し酸化イットリウムに換算して 0.5 重量%、硝酸ランタンの滴下量は、酸化ランタンに換算して 2.5 重量%に相当する。硝酸イットリウム、硝酸ランタンの滴下と同時に濃アンモニア水を滴下し、PH が 9.5 になるように調整し、また、SN-DISPER SANT 5468 も 82.5 g 同時に滴下し、粘度上昇を抑えた。このようにして得られた水酸化イットリウム、ランタン析出アルミナスラリーと平均粒子径 2.5 μm のカーボンブラック（硫黄含有量がカーボン粉末 100 重量部に対し 0.26 重量部）941 g とを富士産業株式会社製パーティカルグラニュレータを使用して 20 分間混合し、生成した該混合物を 120 °C で 15 時間乾燥させて窒化反応用原料を得た。該窒化反応用原料 400 g をグラファイト製のトレー上に置き 15 mm となるように仕込み、窒素気流中 1660 °C にて 8 時間焼成し窒化反応を行った。昇温速度は 2.6 °C / 分とした。窒化反応後、空気中で 700 °C にて 2 時間焼成し、余剰カーボンを除去し、窒化アルミニウム質粉末を得た。得られた窒化アルミニウム質粉末の特性を表 1 に示す。また得られた窒化アルミニウム質粉末の酸素量は 1.75 % であった。

【0034】実施例 2

硝酸イットリウム、ランタンを滴下後、硫酸アルミニウム溶液を硫黄としてカーボン 100 重量部に対し 0.25 重量% 加え、かつカーボンとして硫黄含有量がカーボン 100 重量部に対し 0.05 % 以下のものを使用した他は実施例 1 と同様な方法で窒化アルミニウム質粉末を得た。得られた窒化アルミニウム質粉末の特性を表 1 に示す。

【0035】実施例 3

硝酸イットリウム水溶液 166 ml、硝酸ランタン水溶液 497 ml を滴下した他は実施例 1 と同様な方法で窒化アルミニウム質粉末を得た。得られた窒化アルミニウム質粉末の特性を表 1 に示す。

【0036】比較例 1

硫酸アルミニウム溶液を加えない他は実施例 2 と同様な方法で窒化アルミニウム質粉末を得た。得られた窒化アルミニウム質粉末の特性を表 1 に示す。

【0037】比較例 2

硝酸ランタン水溶液のみを 497 ml 滴下した他は実施例 1 と同様な方法で窒化アルミニウム質粉末を得た。得られた窒化アルミニウム質粉末の特性を表 1 に示す。

【0038】比較例 3

硝酸イットリウム水溶液のみを 497 ml 滴下した他は

実施例 1 と同様な方法で窒化アルミニウム質粉末を得た。得られた窒化アルミニウム質粉末の特性を表 1 に示す。

【0039】比較例 4

水 1500 g に第一工業製薬株式会社製ノイゲン EA-137 を 8.3 g、サンノブコ社製 SN-DISPER SANT 5468 を 7.5 g、ポリエチレングリコール #1000 を 29.4 g 溶解させ、中心粒径が 0.5 μm で、BET 比表面積 7.6 m² / g で Na₂O₃ 含有量が 0.26 % のアルミナ粉 2000 g を加えて、30 分間の超音波処理により分散させた。このようにして得られたアルミナスラリーとカーボン粉末（硫黄含有量がカーボン粉末 100 重量部に対し 0.05 重量部以下）941 g とを富士産業株式会社製パーティカルグラニュレータを使用して 20 分間混合し、生成した該混合物を 120 °C で 15 時間乾燥させて窒化反応用原料を得た。該窒化反応用原料 400 g をグラファイト製のトレー上に置き 15 mm となるように仕込み、窒素気流中 1660 °C にて 8 時間焼成し窒化反応を行った。昇温速度は 2.6 °C / 分とした。窒化反応後、空気中で 700 °C にて 2 時間焼成し、余剰カーボンを除去し、窒化アルミニウム質粉末を得た。得られた窒化アルミニウム質粉末の特性を表 1 に示す。また得られた窒化アルミニウム質粉末の酸素量は 1.10 % であった。

【0040】実施例 4

実施例 1 で得られた窒化アルミニウム質粉末を使用し、バインダーとしてポリビニルブチラールを、可塑剤としてジオクチルフタレート窒化アルミニウム質粉末 100 重量部に対して各々 10 重量部、5 重量部添加し、分散媒としてトルエンとエタノールの重量比 6 : 4 の混合物を使用し、ドクターブレード成形を行って 100 mm 幅のシート状の成形体を作製した。シート状成形体の乾燥時の割れの発生はなく、成形体密度は 1.74 g / cc で成形性は良好であった。このシート状成形体を空気中 500 °C で 30 分焼成し、残留炭素含有量を測定すると 0.096 重量% となり、バインダー除去性は良好であった。

【0041】実施例 5

窒化アルミニウム質粉末の焼結を実施例 1 ~ 3 で得られた粉末について行った。n-ブタノール 40 g に、分散剤として第一工業製薬株式会社製セラモ D-18 を 0.1 g、バインダーとしてアクリル樹脂を 0.2 g 溶解し、各窒化アルミニウム質粉末 20 g を添加して 250 ml ポリエチレン製広口瓶と直径 15 mm の鉄芯入りプラスチックボール 40 個を使用して、ボールミル混合を 4 時間行った後に乾燥させた。該混合物を金型を使用して 300 kg / cm² の圧力で直径 13 mm、厚さ 10 mm のペレット状にプレス成形し、さらにラバープレスにより 1500 kg / cm² の圧力で成形を行い成形体を作製した。該成形体を窒素雰囲気中カーボン製の二重

容器中で、1650℃で5時間保持して常圧焼結を行っ *【0042】

た。焼結体密度の測定および色ムラの発生を観察し 【表1】

た。結果を表2に示す。

*

	粒径 μ	1 μ 以下 %	BET m^2/g	圧粉体密度 g/cc	Y ₂ O ₃ %	La ₂ O ₃ %	硫黄 ppm
実施例1	2.4	7	1.97	1.75	0.5	2.5	140
実施例2	2.2	6	2.05	1.76	0.5	2.5	160
実施例3	2.2	7	2.07	1.76	1.0	3.0	150
比較例1	1.7	14	2.86	1.59	0.5	2.5	< 50
比較例2	2.0	11	2.65	1.68	0	3.0	150
比較例3	2.3	6	2.15	1.75	3.0	0	140
比較例4	1.8	11	3.05	1.56	0	0	< 50

【0043】

【表2】

	密度(g/cc)	色ムラ
実施例1	3.29	なし
実施例2	3.28	・
実施例3	3.31	・
比較例1	3.30	あり
比較例2	2.85	—
比較例3	2.31	—